SYNTHESE

VON

PYRROLDERIVATEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ERLANGEN

VORGELEGT VON

LEONHARD LEDERER

AUS SULZBACH.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

WÜRZBURG.

DRUCK DER STAHEL'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1885.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545821_0117

Nachstehende Arbeit wurde im hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. *E. Fischer* und Herrn Prof. Dr. *O. Fischer*, sowie meinem sehr verehrten Freunde, Herrn Dr. *C. Paal*, für die bei meinen Arbeiten in so liebenswürdiger Weise ertheilte Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

Das Pyrrol und seine Derivate sind zuerst als Zersetzungsprodukte durch trockne Destillation organischer stickstoffhaltiger Körper bekannt geworden; sie stehen in naher Beziehung zu Pyridin, Chinolin und deren zahlreichen Homologen, welche ebenfalls durch Destillation animalischer und vegetabilischer Substanzen entstehen. *Runge*[1]) war es, der das Pyrrol im Steinkohlentheer auffand; er stellte zuerst dessen wichtigsten Eigenschaften fest, vor Allem dessen Veränderung durch Säuren, wobei es in Pyrrolroth verwandelt wird. Ebenso erwähnt es *Anderson*[2]) in seiner grossen Untersuchung über die Destillationsprodukte der Steinkohlen; er isolirte es neben den zahlreichen Homologen des Pyridins, welche er genauer untersuchte.

Neben diesen Bildungsweisen sind im Laufe der Zeit zahlreiche Synthesen des Pyrrols bekannt geworden, die für die Constitution dieser Körperklasse von entscheidender Wichtigkeit sind. Durch trockne Destillation von schleimsaurem Ammonium erhielt *Schwanert*[3]) in reichlicher Menge Pyrrol neben Carbopyrrolsäure und Carbopyrrolamid. Durch Erhitzen der Schleimsäure[4]) für sich entsteht die Pyroschleimsäure $C_4 H_3 O . CO_2 H$, aus welcher durch Destillation ihres Baryumsalzes das Tetrol (Furfuran) in geringer Menge isolirt wurde (*Limpricht*)[5]).

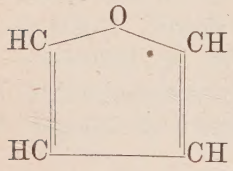
---

1) Pogg. Ann. 31,67.
2) Ann. Chem. Pharm. 70 u. 80.
3) Ann. Chem. Pharm. 116,278.
4) Ann. Chem. Pharm. 116,257.
5) Ann Chem. Pharm. 165,281.

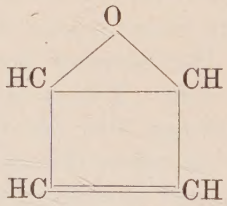
Limpricht[1]) nahm für das Pyrrol die Constitution eines Amidotetrols an, während *Wichelhaus*[2]) schon vor ihm nachwies, dass das Pyrrol keine Amidogruppe enthalten könne. Ganz analog hatten auch *Schmelz* und *Beilstein* nachgewiesen, dass das Tetrol (Furfuran) keine OH-gruppe enthalte, wie früher angenommen wurde.

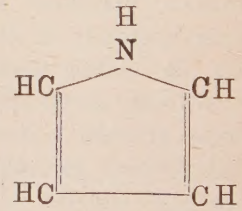
Die Bildung von Pyrrol und Pyrrolcarbonsäure (Carbopyrrolsäure) beim Erhitzen des schleimsauren Ammoniaks einerseits und die Entstehung der Brenzschleimsäure resp. des Tetrols (Furfurans) bei der trocknen Destillation der Schleimsäure andrerseits machten es wahrscheinlich, dass den eben erwähnten Körpern analoge Constitution zu Grunde liege. *Baeyer*[3]) war es, der zuerst auf diesen Zusammenhang zwischen Pyrrol- und Tetrol-(Furfuran-) Derivaten hinwies. Gestützt auf die Entstehung von Pyrrol- und Furfuran-Derivaten aus der Schleimsäure stellte er folgende Constitutionsformeln für Furfuran (Tetrol) resp. deren Derivate auf

I

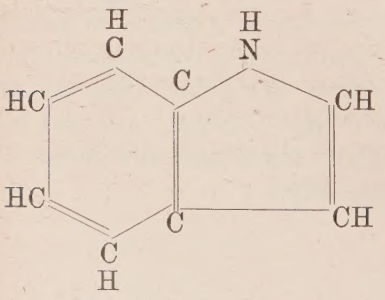


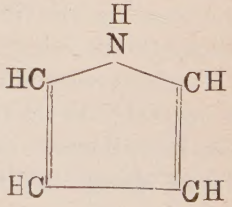
II





und wies dabei auch zugleich auf einen Zusammenhang zwischen Indol und Pyrrol hin, der im Nachstehenden seinen Ausdruck findet:

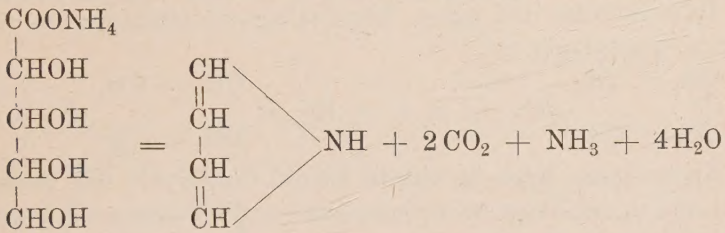


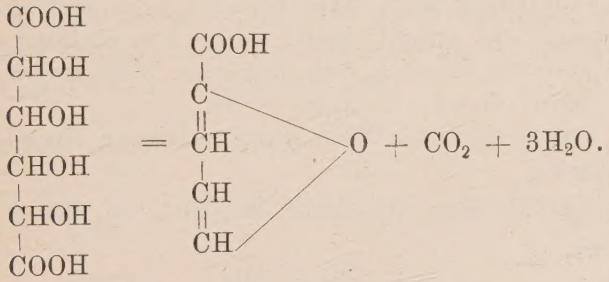


[1]) Ber. chem. Ges. 2,211.
[2]) Ber. chem. Ges. 1,267.
[3]) Ber. chem. Ges. 3,517.

Nach dieser Annahme *Baeyer*'s enthält das Pyrrol eine Imidgruppe. Dass dem so ist, geht aus den Untersuchungen *Liubawin*'s [1]) mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, welcher fand, dass Kalium auf Pyrrol einwirkt, wobei Wasserstoff entweicht und Pyrrolkalium entsteht.

Die Enstehung von Pyrrol- resp. Furfuranderivaten aus der Schleimsäure vollzieht sich demnach in folgender Weise:





Aus der ebenerwähnten Bildung von Pyrrol resp. Brenzschleimsäure leitet sich am ungezwungensten *Baeyer*'s Formel I ab, während aus *Baeyer*'s Oxydationsversuchen mit Brenzschleimsäure und Furfurangelikasäure sich die Formel II als die wahrscheinlichere ergibt. Später folgende Untersuchungen lassen jedoch die Formel I als die passendere erscheinen.

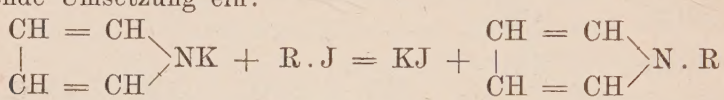
Die Schleimsäure bildete das Ausgangsprodukt für die Darstellung einer Reihe von Homologen des Pyrrols. So erhielt *Bell* [2]) durch Destillation von schleimsaurem Methylamin Methylpyrrol, *Bell* und *Lapper* [3]) aus schleimsaurem Aethylamin Aethylpyrrol,

---

[1]) Ber. chem. med. Ges. 2,100.
[2]) Ber. chem. Ges. 10,1866, 1962.
[3]) Ber. chem. Ges. 10,1862, 9,936.

welches sich identisch erwies mit dem schon früher von *Liubawin* (siehe unten) dargestellten Aethylpyrrol, und aus schleimsaurem Isoamylamin (loc. cit.) Isoamylpyrrol. *Koettnitz*[1]) stellte aus schleimsaurem Anilin Phenylpyrrol dar und *Lichtenstein*[2]) erhielt aus schleimsaurem p. Tolylamin p. Tolylpyrrol.

Die eben erwähnten, am Stickstoff substituirten Pyrrole können auch noch auf anderem Wege erhalten werden. Erhitzt man Pyrrolkalium mit einer Alkylhalogenverbindung, so tritt folgende Umsetzung ein:



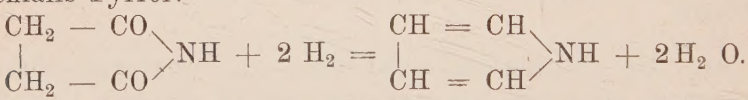
Nach dieser Methode stellte zuerst *Liubawin*[3]) das Aethylpyrrol und in der Folge auch *Dennstedt*[4]) und *Ciamician* ein Methyl- und Allylpyrrol dar.

Dass dem Pyrrol in der That ein fünfgliederiger Stickstoff-Kohlenstoffring zu Grunde liegt, dafür sprechen auch noch einige weitere Synthesen. So erhielt *Bell*[5]) beim Durchleiten von Diaethylamin durch ein schwach roth glühendes Rohr Pyrrol:

$$NH(C_2H_5)_2 = C_4H_5N + H_6,$$

und *Koenigs*[6]) bekam es durch Einwirkung erhitzten Bleioxyds auf Aethylallylamin.

Wird Succinimid über Zinkstaub destillirt, so liefert es ebenfalls Pyrrol:

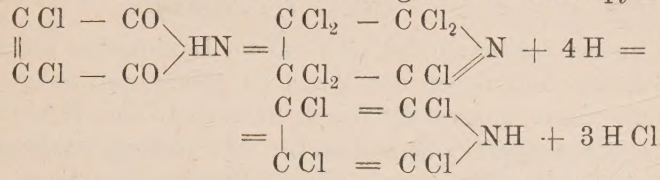


Analog entsteht aus Aethylsuccinimid Aethylpyrrol. Diese beiden für die Beurtheilung der Constitution des Pyrrols wichtige Synthesen wurden gleichzeitig einerseits von *Bell*[7]), andererseits von *Bernthsen* und *Buch*[8]) aufgefunden.

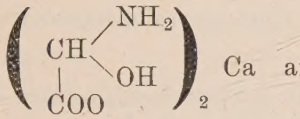
---

1) Journ. prakt. Chemie (II.) 6,148.
2) Ber. chem. Ges. 14,933.
3) Ber. chem Ges. 2,100
4) Ber. chem. Ges. 15,2581, 17,2951.
5) Ber. chem. Ges. 10,1961.
6) Ber. chem. Ges. 12,2344.
7) Ber. chem. Ges. 13,877.
8) Ber. chem. Ges. 13,1047.

Ein der Synthese des Pyrrols aus Succinimid analoger Vorgang findet, wie *Ciamician* und *Silber* [1]) fanden, statt, wenn man Dichlormaleinimid durch Behandlung mit Phosphorchlorid in das Perchlorid C_4Cl_7N verwandelt und dieses mit Salzsäure und Zinkstaub behandelt. Es entsteht so glatt Tetrachlorpyrrol:

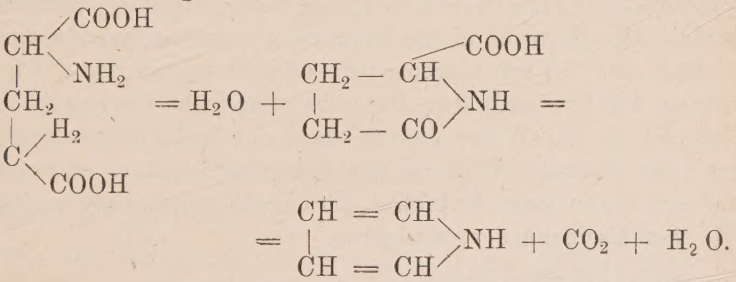


Boettinger [2]) erhielt Pyrrol beim Glühen von amidoglyoxylsaurem Calcium mit Natronkalk:



Ca amidoglyoxylsaures Calcium.

Ferner stellte *Haitinger* [3]) aus Glutaminsäure die Pyroglutaminsäure dar, welche beim Erhitzen Pyrrol liefert; der Vorgang vollzieht sich in folgender Weise:



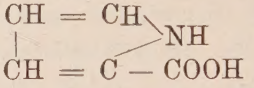
Alle bis jetzt erwähnten, synthetisch dargestellten Homologen des Pyrrols enthalten die Alkylgruppe am Stickstoff und es gelang auch bis in die neueste Zeit nicht, Pyrrolderivate, welche die Alkylgruppe am Kohlenstoff enthalten, darzustellen; dagegen isolirten *Weidel* und *Ciamician* [4]) aus dem animalischen Theer neben Pyrrol, Mono-, Di- und Trimethylpyrrol, welche die Methylgruppe an Kohlenstoff gekettet enthalten.

---

[1]) Ber. chem. Ges. 17,553.
[2]) Ber. chem. Ges. 14,48.
[3]) Wiener Mon. 3,228.
[4]) Ber. chem. Ges. 13,65, 14,1338.

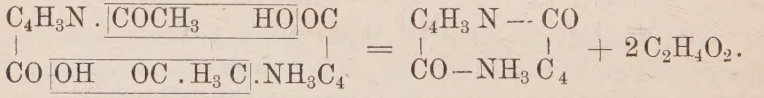
Die Anzahl der bis vor Kurzem bekannt gewordenen Pyrrolcarbonsäuren ist eine geringe. Vom Pyrrol selbst sind die beiden der Theorie nach möglichen Carbonsäuren bekannt. Die

α-Pyrrolcarbonsäure



erhielt zuerst *Schwanert* (loc. cit.) bei der Destillation des schleimsauren Ammoniaks neben dem Amid der Säure und neben Pyrrol; sie wurde ferner dargestellt durch Schmelzen des Methylpyrrolkaliums mit Aetzkali (*Ciamician*)[1]. Als Nebenprodukt entsteht bei letzterer Reaction auch die β-Pyrrolcarbonsäure, welche *Ciamician*[2]) durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf erhitztes Pyrrolkalium erhielt. Auf ganz analogen Weg stellte der ebenerwähnte Forscher die α- und β-Homopyrrolcarbonsäure $C_4H_2(CH_3)NHCO_2H$ dar.

Als interessantes Derivat der α-Pyrrolcarbonsäure ist das Pyrocoll $C_{10}H_6N_2O_2$ zu erwähnen, welches *Weidel* und *Ciamician*[3]) in den Destillationsprodukten des Leims auffanden und das in der Folge von letztgenanntem Forscher[4]) synthetisch aus α-Pyrrolcarbonsäure bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid erhalten wurde. Das Pyrocoll muss demnach als eine anhydridartige Verbindung der α-Pyrrolcarbonsäure aufgefasst werdea. Die Entstehung des Pyrocolls aus der eben erwähnten Pyrrolcarbonsäure lässt sich in der Weise deuten, dass das Essigsäureanhydrid zuerst eine Acetylverbindung der Pyrrolcarbonsäure erzeugt und dass sich dann zwei Moleküle der Acetylverbindung unter Austritt von Essigsäure vereinigen:

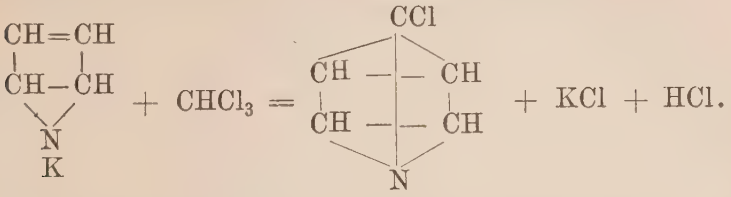


Von Wichtigkeit ist das Verhalten der Kaliumverbindungen des Pyrrols und seiner Homologen gegen Chloroform resp. Bromoform, welche unter Erzeugung von substituirten Pyridinderivaten

---

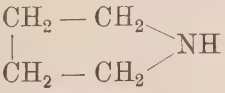
[1]) Ber. chem. Ges. 14,1055.
[2]) Wiener Mon. 1,625.
[3]) Wiener Mon. 1,279.
[4]) Ber. chem. Ges. 17,104.

auf einander einwirken. Die Entdecker dieser Reaction, *Ciamician* und *Dennstedt* [1]), deuten den Vorgang in folgender Weise:



Ungleich anderen Kohlenstickstoff-Verbindungen, welche mit Säuren beständige Salze liefern, zeigt das Pyrrol nur schwach basische Eigenschaften, ja verhält sich Kalium gegenüber sogar als schwache Säure. Dennoch ist eine Verbindung des Pyrrols *(Liubawin)* [2]) sowie des Methylphenylpyrrols *(Paal)* [3]) mit Pikrinsäure bekannt.

Die Reduktionsprodukte des Pyrrols und seiner Homologen sind bis jetzt wenig untersucht. Vom Pyrrol sind zwei Reduktionsstufen bekannt, eine Base C_4H_7N, Pyrrolin genannt, welche *Ciamician* und *Dennstedt* [4]) bei Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure erhielten, und durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure *(Ciamician* u. *Magnaghi)* [5]) eine Substanz von der Zusammensetzung C_4H_9N, welche als Tetrahydropyrrol



aufgefasst werden muss.

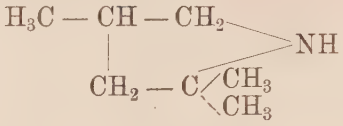
Von den Homologen wurde bis jetzt nur das Methylpyrrol $C_4H_4N.CH_3$ in das Methylpyrrolin $C_4H_6N.CH_3$ umgewandelt (*Ciamician* und *Magnaghi* [loc. cit.]).

Schliesslich hat *H. Weil* [6]) durch Condensation und nachfolgende Reduction aus dem Diacetonamin ein Trimethyltetra-

---

1) Ber. chem. Ges. 14,1154, 15,1173.
2) Journ. russ. chem. Ges. 14,7.
3) Ber. chem. Ges. 18,367.
4) Ber. chem. Ges. 16,1536.
5) Ber. chem. Ges. 18,725.
6) Inaug.-Diss. Erl. 1885.

hydropyrrol dargestellt, welches er Trimethylpyrrolidin benannte und dem die Constitution



zukommt.

Säureanhydride reagiren auf das Pyrrol in zweifacher Weise. Siedendes Essigsäureanhydrid verwandelt das Pyrrol in ein Gemenge zweier isomeren Körper, von denen der eine Acetylpyrrol $C_4H_4N.CO.CH_3$, der andere Pyrrylmethylketon $C_4H_3(CO.CH_3)NH$ darstellt und welches sich von jenem durch die Fähigkeit, ein Silbersalz zu bilden unterscheidet (*Ciamician* und *Dennstedt*) [1]; ebenso verhält sich Benzoesäureanhydrid. Wirkt dagegen Essigsäureanhydrid bei noch höherer Temperatur auf Pyrrol oder Acetylpyrrol ein, so wird in beiden Fällen Pyrrylendimethylketon $C_4H_2(COCH_3)_2NH$ gebildet (*Ciamician* und *Silber*) [2].

Carbonylchlorid setzt sich mit Pyrrolkalium ebenfalls in zweifacher Weise um; es entsteht einerseits ein harnstoffartiger Körper, das Carbonylpyrrol $C{=}O{<}^{N\cdot C_4H_4}_{N\cdot C_4H_4}$, anderseits Dipyrrylketon $C{=}O{<}^{C_4H_3\cdot NH}_{C_4H_3\cdot NH}$ (*Ciamician* und *Magnaghi*) [3]. Interessant ist das Verhalten dieser letztgenannten ketonartigen Verbindungen gegen Salpetersäure. Während das Pyrrol und die meisten seiner Derivate durch diese Säure vollständig zerstört werden, liefert das Pyrrylmethylketon gut charakterisirte Nitroprodukte und zwar zwei isomere Mononitropyrrylmethylketone

$$C_4H_2(NO_2)(CO\,CH_3)NH,$$

ein Dinitropyrrol $C_4H_2(NO_2)_2NH$ und ein Dinitropyrrylmethylketon $C_4H(NO_2)_2(CO.CH_3)NH$ (*Ciamician* und *Silber*) [4].

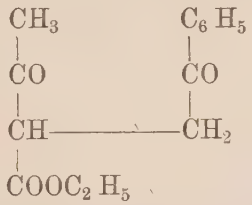
Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass auch das Pyrocoll, wie *Ciamician* und *Danesi* [5]) fanden, durch Salpetersäure in Dinitro-

---

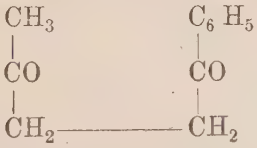
[1]) Ber. chem. Ges. 16,2345, 17,432.
[2]) Ber. chem. Ges. 18,881, 1436.
[3]) Ber. chem. Ges. 18,414.
[4]) Ber. chem. Ges 18,413. 1456.
[5]) Ber. chem. Ges. 15,1082.

pyrocoll $C_{10}H_4(NO_2)_2N_2O_2$ und in α-Mononitropyrrolcarbonsäure $C_4H_2(NO_2)(CO_2H)NH$ übergeführt wird.

Wie schon erwähnt wies *Baeyer* (loc. cit.) vor längerer Zeit auf den Zusammenhang hin, der zwischen Pyrrol und Furfuran existirt. Durch *V. Meyer*'s[1]) Entdeckung des Thiophens und seiner Derivate ist eine neue Körperreihe bekannt geworden, die durch ihre chemische Zusammensetzung und durch einige charakteristische Reactionen auf eine dem Pyrrol und Furfuran ähnliche Constitution schliessen lassen. *V. Meyer* war es, der zuerst auf die zahlreichen Analogien aufmerksam machte, welche die drei Körperklassen zeigen. Furfurancarbonsäure (Brenzschleimsäure) gibt mit Isatin und Schwefelsäure eine rothe Farbenreaction, Thiophen und Pyrrol erzeugen unter denselben Bedingungen blaue Farbstoffe (*V. Meyer*, *Ciamician* und *Silber*[2]). Das Furfuran schliesst sich Versuchen *Henninger*'s[3]) in seinen Reactionen gegen Brom, Isatin und Phenanthrenchinon ebenfalls dem Thiophen und Pyrrol an. Die Annahme der Zusammengehörigkeit der drei Körperklassen wurde bald durch die Synthese von Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolderivaten aus Acetophenonaceton und Schleimsäure bestätigt. Der Acetophenonacetessigester



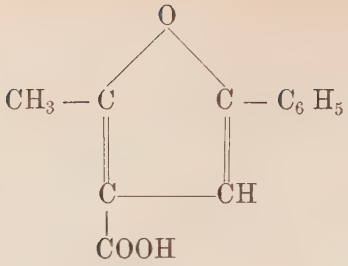
und das sich von diesem ableitende Acetophenonaceton



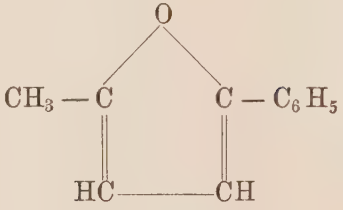
gehen, wie *Paal*[4]) nachwies, bei Behandlung mit wasserentziehenden Agentien in Phenylmethylfurfurancarbonsäure

---

[1]) Ber. chem. Ges. 16,1465.
[2]) Ber. chem. Ges. 16,1477, 17,142, 1034.
[3]) Bull. soc. chim. 1884.
[4]) Ber. chem. Ges. 17,2256.

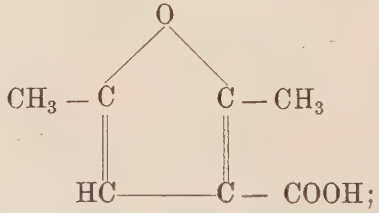


resp. Phenylmethylfurfuran



über.

Der dem Acetophenonacetessigester analog constituirte Acetonylacetessigester liefert unter denselben Bedingungen eine Dimethylfurfurancarbonsäure.

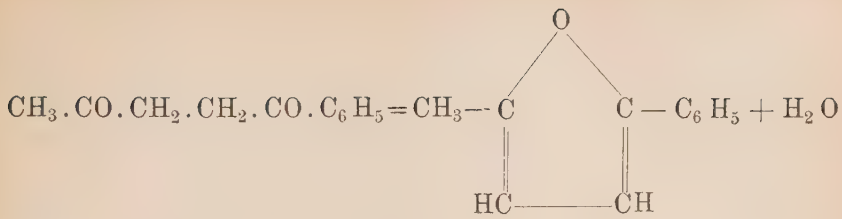


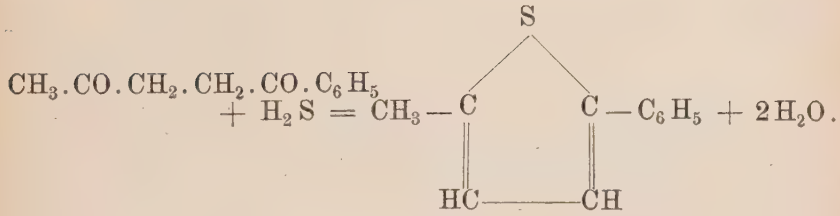
es ist dies die schon längst bekannte Pyrotritarsäure.

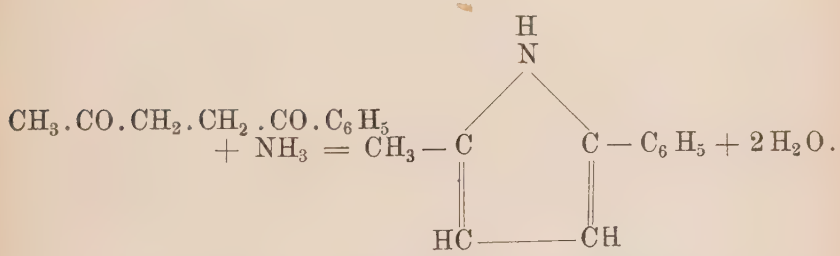
Ganz analog entstehen durch Einwirknng von H_2S resp. NH_3 auf Acetophenon Methylphenylthiophen resp. Methylphenylpyrrol (*Paal*) [1]

---

[1]) Ber. chem. Ges. 18,367.





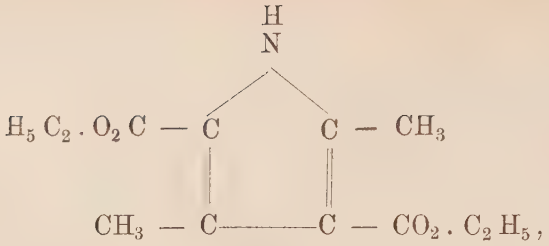


Die Schleimsäure, welche, wie schon *Schwanert* (loc. cit.) nachwies, das Ausgangsprodukt für die Darstellung der Furfuran- und Pyrrolsynthesen ist, liefert nach den Untersuchungen von *Paal* und *Tafel*[1]) auch die der Brenzschleimsäure und Pyrrolcarbonsäure entsprechende Thiophencarbonsäure.

Zur selben Zeit gelang es *Knorr*[2]) durch Reduction des aus dem Acetessigester dargestellten Isonitroso-β-imidobuttersäureesters Pyrrolderivate zu erhalten; es entsteht dabei unsymmetrischer Dimethylpyrroldicarbonsäureester.

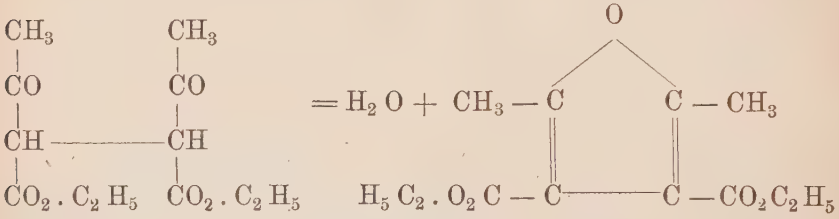
---

1) Ber. chem. Ges. 18,456.
2) Ber. chem. Ges. 17,1635.



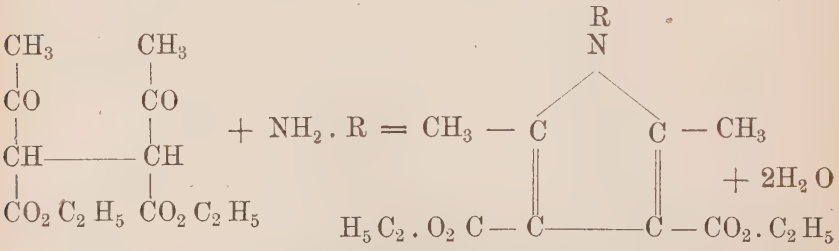
durch Verseifung erhielt er die freie Carbonsäure und aus dieser durch Kohlensäureabspaltung das Dimethylpyrrol.

Der Diacetbernsteinsäureester liefert ebenfalls, wie *Knorr* [1]) nachwies, durch Wasserentziehung Furfuranderivate, bei Behandlung mit NH_3 resp. primären Aminbasen Pyrrolkörper. Die Entstehung eines Furfuranderivats aus dem Diacetbernsteinsäureester lässt sich durch folgende Formel veranschaulichen:



Es ist Dimethylfurfurandicarbonsäureester, der sich identisch erwies mit dem schon früher von *Harrow* [2]) ebenfalls aus Diacetbernsteinsäureester dargestellten Carbopyrotarsäureester.

Ammoniak resp. primäre Aminbasen wirken in folgender Weise auf den Diacetbernsteinsäureester ein:



Dieser Gleichung entsprechend erhielt *Knorr* durch Einwirkung von Ammoniak auf den Diacetbernsteinsäureester einen

---

[1]) Ber. chem. Ges. 17,2863, 18,299, 1558.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 201,145.

Dimethylpyrroldicarbonsäureester, aus dem er durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung ein Dimethylpyrrol darstellte, das sich in jeder Hinsicht identisch erwies mit dem von *Weidel* und *Ciamician* (loc. cit.) aus dem animalischen Theer isolirten Pyrrolkörper. Dadurch ist der unwiderlegbare Beweis geliefert, dass diese Synthesen in der That zur Bildung von Pyrrolderivaten führen.

Durch Einwirkung von primären Aminbasen auf den Ester der Diacetbernsteinsäure erzielte *Knorr* eine ganze Reihe von trisubstituirten Pyrroldicarbonsäureestern, aus welchem er durch Verseifung die freien Dicarbonsäuren und aus diesen durch Kohlensäureabspaltung die Pyrrole bereitete.

Durch diese zahlreichen Synthesen von Repräsentanten der Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolreihe ist auch die Constitution dieser Verbindungen mit grosser Wahrscheinlichkeit erschlossen. Der im Diacetbernsteinsäureester, Acetonyl- und Acetophenonacetessigester enthaltene Atomcomplex

$$-\,CO\,-\,\overset{|}{C}H\,-\,\overset{|}{C}H\,-\,CO-$$

geht bei der Einwirkung von NH_3 (resp. H_2S oder H_2O) in den fünfgliederigen Pyrrol- (resp. Thiophen- oder Furfuran-) Ring über. Der Prozess vollzieht sich wahrscheinlich in der Weise, dass das NH_3 sich intermediär an den Atomcomplex addirt, worauf sogleich Wasserabspaltung eintritt:

$$\begin{array}{c} -\,COH\,-\,\overset{|}{C}H\,-\,\overset{|}{C}H\,-\,COH\,- \\ \diagdown\!\!\!\diagup \\ N \\ H \end{array} =$$

$$= 2\,H_2O + \begin{array}{c} -\,C = \overset{|}{C} - \overset{|}{C} = C\,- \\ \diagdown\!\!\!\diagup \\ N \\ H \end{array}$$

Man kann mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass alle Körper, welche den Atomcomplex

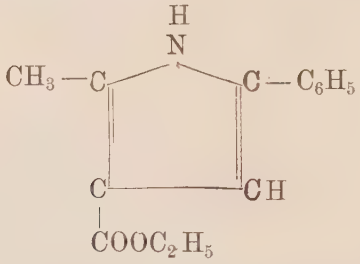
$$-\,CO\,-\,\overset{|}{C}H\,-\,\overset{|}{C}H\,-\,CO\,-$$

enthalten, der Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolbildung fähig sind. dass diese Reactionen demnach allgemein giltig sind.

Auf Veranlassung des Herrn Dr. *C. Paal* habe ich die Untersuchung über die Einwirkung von Ammoniak und primären Aminbasen auf den Acetophenonacetessigester unternommen. Es liess sich erwarten, dass dabei di- resp. trisubstituirte Pyrrolcarbonsäureester erhalten werden, die bei der Verseifung Carbopyrrolsäuren und unter CO_2-Abspaltung Pyrrole liefern würden. Das Experiment hat die Richtigkeit dieser Annahme bestätigt.

I.

Methylphenylpyrrolcarbonsäureäthylester.



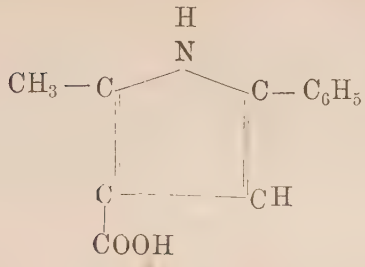
Der Methylphenylpyrrolcarbonsäureäthylester entsteht beim Vermischen von Acetophenonacetessigester mit wenig überschüssigem, wässerigen Ammoniak. Nach etwa 24stündigem Stehen scheidet sich der Aether krystallinisch ab und wird von der wässerigen ammoniakalischen Lösung, welche eine kleine Menge des durch theilweise Verseifung des Esters entstandenen Ammoniumsalzes der Methylphenylpyrrolcarbonsäure enthält, durch Filtration getrennt.

Aus seiner Benzol-Ligroinlösung scheidet er sich in kleinen Nadeln, aus Alkohol in hübschen farblosen Täfelchen ab. Er ist leicht löslich in Benzol und Ligroin und schmilzt bei 120°.

0,483 gr Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung 25 ccm Stickstoff bei 20° Temperatur und 740 mm Druck.

	Gefunden:	Berechnet:
N	5,88	6,11

Methylphenylpyrrolcarbonsäure.



Wird der Methylphenylpyrrolcarbonsäureester mit einem geringen Ueberschuss von concentrirter, alkoholischer Kalilösung zum Kochen erhitzt, so scheidet sich nach einigen Minuten das Kaliumsalz der Methylphenylpyrrolcarbonsäure ab, aus welchem durch Auflösen in Wasser und Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure die freie Säure in weissen Flocken abgeschieden wird.

Zur Reindarstellung löst man die rohe Säure in Natriumcarbonat unter gelindem Erwärmen und filtrirt von zurückgebliebenem Harze ab. Durch Umkrystallisiren der durch abermaliges Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Säure aus Eisessig wird sie völlig rein in centimeterlangen, flachen, gelben Nadeln erhalten, welche bei 175° partiell sich zersetzend, bei 190° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Eisessig, Benzol und heissem Alkohol.

Die Analyse ergab Folgendes:

0,2597 gr Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung 16 ccm Stickstoff bei 17° Temperatur und 745 mm Druck.

0,203 gr Substanz gaben bei der Verbrennung 0,1062 gr H_2O und 0,535 gr CO_2.

	Gefunden:	Berechnet:
C	71,87	71,64
H	5,81	5,47
N	7,01	6,96

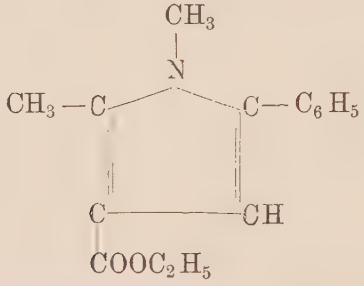
Es gelingt nicht, durch Erhitzen das entsprechende, von *Paal*[1]) aus Acetophenonaceton und Ammoniak dargestellte Methylphenylpyrrol zu erhalten; unter starker Verkohlung sublimirt ein geringer Theil der Säure in kleinen Blättchen. Die Säure

[1]) Ber. chem. Ges. 18,370.

verhält sich demnach vollkommen anders wie die noch zu beschreibenden trisubstituirten Carbopyrrolsäuren. Das Verhalten der Methylphenylpyrrolcarbonsäure steht übrigens im Einklang mit der Eigenschaft des Methylphenylpyrrols (loc. cit.), welches, ebenfalls zum Unterschied von den trisubstituirten freien Pyrrolen *Knorr*'s (loc. cit.) und den noch zu erwähnenden Pyrrolverbindungen unter theilweiser Zersetzung sublimirt.

II.

Dimethylphenylpyrrolcarbonsäureäthylester.



Eine concentrirte, überschüssige, wässerige Methylaminlösung wirkt beim Zusammenbringen mit Acetophenonacetessigester unter beträchtlicher Erwärmung ein. Nach einigen Stunden scheidet sich eine öldurchtränkte, krystallinische Masse ab. Zur Entfernung des beigemengten Oeles wird die rohe Verbindung mit wenig Aether gewaschen, wobei der Dimethylphenylpyrrolcarbonsäureester in schwach gefärbtem Zustande zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol-Aether werden hübsche, völlig farblose Blättchen erhalten, welche bei 90° erweichen und bei 112° schmelzen. Der Dimethylphenylpyrrolcarbonsäureester ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Eine Analyse dieses Körpers ergab folgendes Resultat:

0,1922 gr Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung 9,8 ccm Stickstoff bei 19° Temperatur und 746 mm Druck.

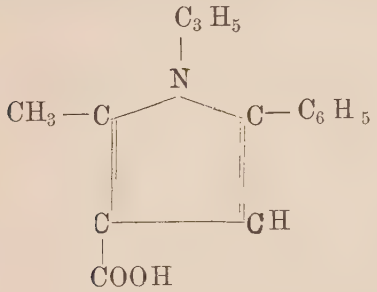
0,1499 gr Substanz gaben bei der Verbrennung 0,096 gr H_2O und 0,4044 gr CO_2.

	Gefunden:	Berechnet:
C	73,65	74,07
H	7,14	7,00
N	5,72	5,76.

Die Darstellung der Dimethylphenylpyrrolcarbonsäure und des entsprechenden Pyrrols konnte leider wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden.

III.

Methylallylphenylpyrrolcarbonsäure.

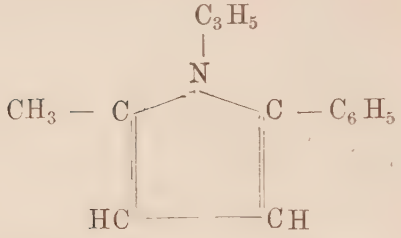


Allylamin in geringem Ueberschuss wird mit der berechneten Menge Acetophenonacetessigester und wenig absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr eine Stunde auf 130° erhitzt. Nach dem Verjagen des überschüssigen Allylamins und Alkohols wird der Methylallylphenylpyrrolcarbonsäureester als dickflüssiges Oel erhalten, das nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann. Es wird daher sogleich zur Verseifung mit alkoholischem Kali sowie Isolirung der Säure geschritten. Bei der Zersetzung des Kaliumsalzes durch verdünnte Schwefelsäure scheidet sich die Säure in körnig-krystallinischen Massen ab und krystallisirt aus ihrer Lösung in Benzol, wovon sie leicht aufgenommen wird, in prächtig glänzenden, kurzen, an beiden Enden zugespitzten Prismen. Schmelzpunkt 158°. Sie lösst sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig.

0,2849 gr Substanz ergaben bei der Stickstoffbestimmung 14,8 ccm Stickstoff bei 18° Temperatur und 742 mm Druck.

	Gefunden:	Berechnet:
N	5,86	5, 81.

Methylallylphenylpyrrol



destillirt bei 277—278° bei der trockenen Destillation der Methylallylphenylpyrrolcarbonsäure als farbloses, schön blau fluorescirendes Oel über, das nach kurzer Zeit zu grossen Krystallblättern erstarrt, deren Schmelzpunkt bei 52° liegt. In Ligroin, Benzol, Alkohol und Eisessig ist es in jedem Verhältniss löslich und kann daraus nur äusserst schwierig in Krystallen erhalten werden.

Die Analyse ergab:

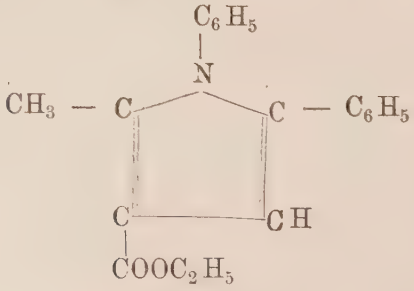
0,194 gr Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung 12.8 ccm Stickstoff bei 22° Temperatur und 740 mm Druck.

0,192 gr Substanz gaben bei der Verbrennung 0,1302 gr H_2O und 0,5985 gr CO_2.

	Gefunden:	Berechnet:
C	85,00	85,28
H	7,55	7,61
N	7,21	7,11.

IV.

Methyldiphenylpyrrolcarbonsäureäthylester.



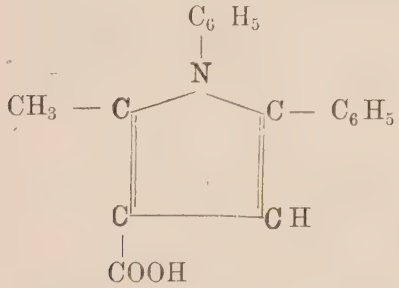
1,5 Theile Anilin werden, in Eisessig gelöst, mit 1 Theil Acetophenonacetessigester kurze Zsit zum Kochen erhitzt. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich der Methyldiphenylpyrrolcarbonsäurerester in Krystallen ab, welche nach dem Absaugen der Mutterlauge mit verdünntem Eisessig und schliesslich mit Wasser nachgewaschen werden.

Der Methyldiphenylpyrrolcarbonsäureester schmilzt bei 100°. Er ist leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer löslich in Eisessig und verdünntem Alkohol und krystallisirt aus Benzol-Ligroin in kleinen Prismen.

0,2394 gr Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung 9,7 ccm Stickstoff bei 17° Temperatur und 744 mm Druck.

	Gefunden:	Berechnet:
N	4,59	4,59

Methyldiphenylpyrrolcarbonsäure.



Zur Darstellung dieser Säure verfährt man nach der oben angegebenen Weise. Durch verdünnte Schwefelsäure wird die Methyldiphenylpyrrolcarbonsäure aus ihrem Kaliumsalz in weissen Flocken ausgefällt und aus Eisessig umkrystallisirt.

Leicht löslich in Eisessig und Benzol, scheidet sie sich aus ihren Lösungen in kleinen Nadeln ab, die bei 226° schmelzen.

Durch blosses Erhitzen spaltet die Methyldiphenylpyrrolcarbonsäure glatt Kohlensäure ab und geht dabei in das entsprechende Pyrrol über.

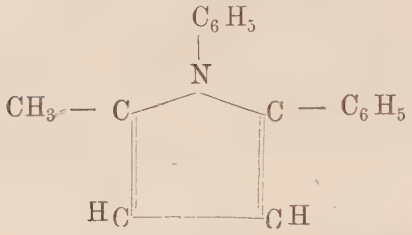
Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

0,1993 gr Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung 9,2 ccm Stickstoff bei 18° Temperatur und 744 mm Druck.

0,127 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,0648 gr H_2O und 0,3616 gr CO_2.

	Gefunden:	Berechnet:
C	77,64	77,98
H	5,67	5,41
N	5,05	5,05.

Methyldiphenylpyrrol.



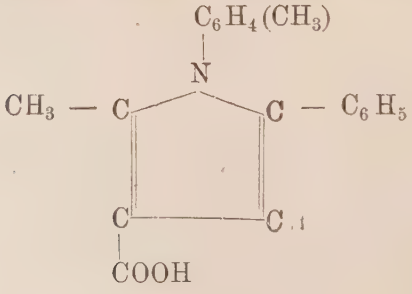
Methyldiphenylpyrrolcarbonsäure über 228° erhitzt entwickelt lebhaft Kohlendioxyd unter Bildung des Methyldiphenylpyrrols. Durch Wasserdampf, mit welchem es ziemlich schwer flüchtig ist, übergetrieben bildet es baumartigverästelte Krystalle, welche sich sehr leicht in Benzol und Ligroin lösen und daraus in grossen, farblosen Tafeln auskrystallisiren, welche bei 84° schmelzen.

0,2315 gr Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung 12,5 ccm Stickstoff bei 12° Temperatur und 744 mm Druck.

	Gefunden:	Berechnet:
N	6,26	6,01.

V.

Methylphenyl-o-tolylpyrrolcarbonsäure.



Werden gleiche Moleküle Acetophenonacetessigester und o-Toluidin in Eisessiglösung zum Kochen erhitzt und einige Stunden stehen lassen, so scheidet sich beim Eingiessen in viel Wasser ein dickes Oel ab, das selbst nach tagelangem Stehen nicht zur Krystallisation gebracht werden kann.

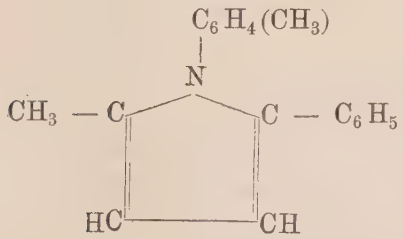
Da der Methylphenyl-o-tolylpyrrolcarbonsäureäthylester im festen Zustande nicht zu existiren scheint, so wurde das Condensationsprodukt nach wiederholtem Digeriren mit verdünnter Essigsäure direkt mit alkoholischem Kali verseift und die freie Säure auf die schon mehrfach erwähnte Art abgeschieden. Sie ist ziemlich leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen und schmilzt bei 199°.

0,2858 gr Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung 12,5 ccm Stickstoff bei 20° Temperatur und 740 mm Druck.

0,2 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,1074 gr H_2O und 0,5719 gr CO_2.

	Gefunden:	Berechnet:
C	77,95	78,35
H	5,95	5,84
N	4,97	4,81.

Methylphenyl-o-tolylpyrrol.



Wird Methylphenyl-o-tolylpyrrolcarbonsäure der trockenen Destillation unterworfen, so findet lebhafte Kohlensäureentwicklung statt und es destillirt bei 325—328° ein schwach gelb gefärbtes, klares, fluorescirendes Oel über, das nach längerem Stehen vollständig blätterig erstarrt. Es schmilzt bei 44° und

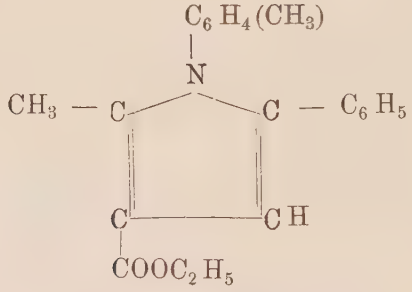
ist in Benzol, Alkohol, Ligroin und Aether sehr leicht löslich und kann daraus nur schwierig in Krystallen erhalten werden; aus der vorsichtig mit Wasser verdünnten, heissen alkoholischen Lösung fällt es immer ölig aus.

0,24 gr gaben bei der Stickstoffbestimmung 12,3 ccm Stickstoff bei 24° Temperatur und 744 mm Druck.

	Gefunden:	Berechnet:
N	5,62	5,67.

VI.

Methylphenyl-p-tolylpyrrolcarbonsäureäthylester.



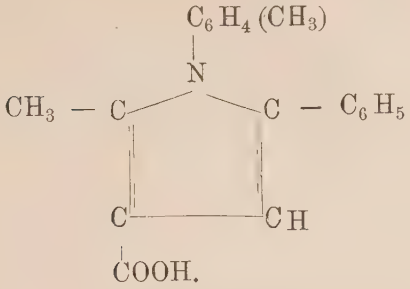
Berechnete Mengen Acetophenonacetessigester und p. Toluidin werden in Eisessig gelöst zusammengebracht und zum Kochen erhitzt. Der nach etwa eintägigem Stehen sich abscheidende Methylphenyl-p-tolylpyrrolcarbonsäureester wird nach dem Waschen mit verdünntem Eisessig aus Eisessig umkrystallisirt.

Er krystallisirt in zugespitzten Säulen (aus Benzol-Ligroin) oder in feinen Blättchen (aus Eisessig) und schmilzt bei 115°.

0,2388 gr Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung 9,7 ccm Stickstoff und bei 19° Temperatur und 743 mm Druck.

	Gefunden:	Berechnet:
N	4,56	4,39.

Methylphenyl-p-tolylpyrrolcarbonsäure.



Die Methylphenyl-p-tolylpyrrolcarbonsäure, durch Verseifen des Methylphenyl-p-tolylpyrrolcarbonsäureesters vermittelst alkoholischem Kali dargestellt, ist in Eisessig, Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich und krystallisirt aus ersterem Lösungsmittel in der Benzoesäure ähnlichen Blättchen, welche bei 227° schmelzen.

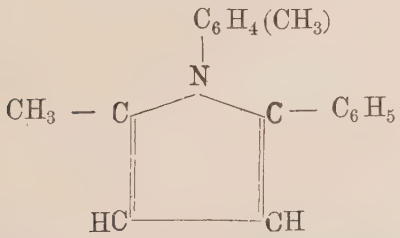
Die Analyse ergab folgende mit der Formel übereinstimmende Zahlen:

0,1522 gr Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung 6,8 ccm Stickstoff bei 24° Temperatur und 739 mm Druck.

0,2715 gr Substanz gaben bei der Verbrennung 0,1438 gr H_2O und 0,7819 gr CO_2.

	Gefunden:	Berechnet:
C	78,52	78,35
H	5,89	5,84
N	4,86	4,81.

Methylphenyl-p-tolylpyrrol.



Das Methylphenyl-p-tolylpyrrol wird durch Erhitzen der Methylphenyl-p-tolylpyrrolcarbonsäure als zähes Oel erhalten,

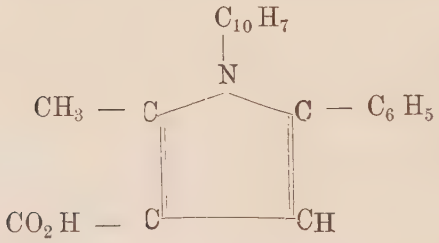
welches nach kurzer Zeit erstarrt und sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln ausscheidet. In Ligroin ist es leicht löslich und krystallisirt daraus in hübschen Tafeln, deren Schmelzpunkt bei 91° liegt.

0,2026 gr Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung 10,3 ccm Stickstoff bei 19° Temperatur und 742 mm Druck.

	Gefunden:	Berechnet:
N	5,68	5,67

VII.

Methylphenyl-α-naphtylpyrrolcarbonsäure.



Zur Darstellung dieser Verbindung werden berechnete Mengen von Acetophenonacetessigester und α-Naphtylamin eine Stunde lang in geschlossenem Rohr auf 130° erhitzt. Das gebildete ölige Produkt, welches hauptsächlich aus dem Methylphenyl-α-naphtylpyrrolcarbonsäureester besteht, wird, da es nicht zur Krystallisation gebracht werden kann, direkt mit alkoholischem Kali verseift, in Wasser gegossen und von unverändertem α-Naphtylamin durch Filtration getrennt. Aus der Kaliumsalzlösung wird die freie Säure durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden.

Die Methylphenyl-α-naphtylpyrrolcarbonsäure ist in Eisessig, Alkohol und Benzol leicht löslich und krystallisirt in kleinen Nadeln. Sie schmilzt bei 244° und geht bei der trocknen Destillation in ihr entsprechendes Pyrrol über.

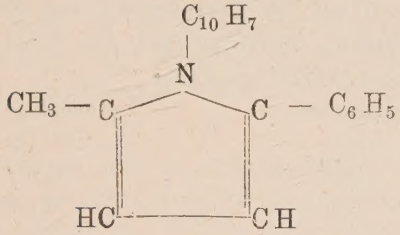
Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0,1338 gr Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung 5,3 ccm Stickstoff bei 23° Temperatur und 744 mm Druck.

0,101 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,0509 gr H_2O und 0,2975 gr CO_2.

	Gefunden:	Berechnet:
C	80,30	80,73
H	5,54	5,20
N	4,33	4,28.

Methylphenyl-α-naphtylpyrrol.



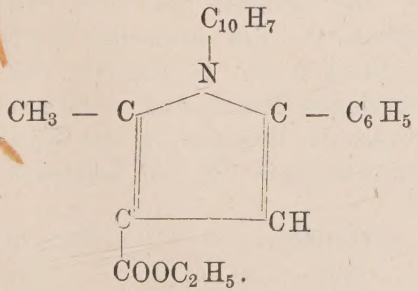
Methylphenyl-α-naphtylpyrrol entsteht beim Erhitzen von Methylphenyl-α-naphtylpyrrolcarbonsäure als dickes Oel, das in Benzol, Ligroin und Alkohol sehr leicht löslich ist. Es krystallisirt in Blättchen und schmilzt bei 74°.

0,224 gr gaben bei der Stickstoffbestimmung 9,8 ccm Stickstoff bei 20° Temperatur und 746 mm Druck.

	Gefunden:	Berechnet:
N	4,91	4,95.

VIII.

Methylphenyl-β-naphtylpyrrolcarbonsäureäthylester.



5 gr β-Naphtylamin werden in überschüssigem Eisessig gelöst, zu dieser Lösung 10 gr Acetophenonacetessigester zugesetzt und einige Minuten zum Kochen erwärmt. Nach zweistündigem Stehen scheidet sich aus der Reactionsmasse eine reichliche Menge von Krystallen aus, welche nach dem Auswaschen mit verdünntem Eisessig durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt werden. Der Methylphenyl-β-naphtylpyrrolcarbonsäureester scheidet sich aus seiner alkoholischen Lösung in hübschen glitzenden Blättchen ab, welche sich fettig anfühlen und bei 115° schmelzen.

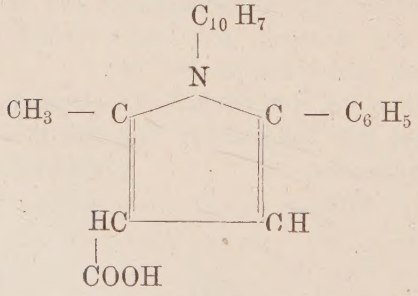
Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,4095 gr Substanz gaben bei Stickstoffbestimmung 14,5 ccm Stickstoff bei 22° Temperatur und 741 mm Druck.

0,165 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,09 gr H_2O und 0,4895 gr CO_2.

	Gefunden:	Berechnet:
C	80,91	81,12
H	6,06	5,91
N	3,91	3,94.

Methylphenyl-β-naphtylpyrrolcarbonsäure.

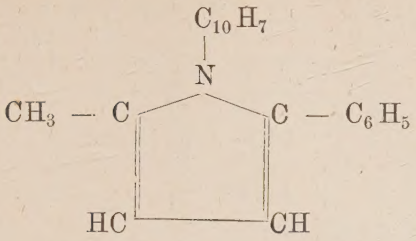


Diese Säure ensteht wie die übrigen bereits erwähnten Pyrrolcarbonsäuren durch Verseifung ihres Aethers mit alkoholischer Kalilösung. Sie scheidet sich beim Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure aus der wässerigen Lösung ihres Kaliumsalzes in weissen Flocken ab. In Eisessig und Alkohol löslich, krystallisirt sie in kleinen Nadeln aus, welche bei 249° schmelzen.

0,3034 gr Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung 11,5 ccm Stickstoff bei 22° Temperatur und 740 mm Druck.

	Gefunden:	Berechnet:
N	4,18	4,28.

Methylphenyl-β-naphtylpyrrol



wird erhalten durch Erhitzen der Methylphenyl-β-naphyl-pyrrolcarbonsäure über 249°, bis die Kohlensäureentwicklung beendigt ist. In Benzol, Ligroin und Alkohol leicht löslich scheidet es sich daraus in mikroskopisch kleinen, verfilzten Nadeln ab und schmilzt bei 52°.

0,102 gr lieferten bei der Stickstoffbestimmung 4,5 ccm Stickstoff bei 22° Temperatur und 744 mm Druck.

	Gefunden:	Berechnet:
N	4,89	4,95.

Zusammenstellung

der

Schmelzpunkte vorerwähnter Pyrrolderivate.

	Schmelzp.*)		Schmelzp.*)
Methylphenylpyrrolcarbonsäureester	120°	Methylphenyl-p-tolylpyrrolcarbonsäure	227°
Dimethylphenylpyrrolcarbonsäureester	112°	Methylphenyl-α-naphtylpyrrolcarbonsäure	244°
Methyldiphenylpyrrolcarbonsäureester	100°	Methylphenyl-β-naphthylpyrrolcarbonsäure	249°
Methylphenyl-p-tolypyrrolcarbonsäureester	115°	Methylphenylpyrrol *(Paal)* [1]	101°
Methylphenyl-β-naphtylpyrrolcarbonsäureester	115°	Methylallylphenylpyrrol (Siedep. 277-278)	52°
Methylphenylpyrrolcarbonsäure	190°	Methyldiphenylpyrrol	84°
Methylallylphenylpyrrolcarbonsäure	158°	Methylphenyl-o-tolypyrrol (Siedep. 325-328)	44°
Methyldiphenylpyrrolcarbousäure	226°	Methylphenyl-p-tolylpyrrol	91°
Methylphenyl-o-tolylpyrrolcarbonsäure	199°	Methylphenyl-α-naphthylpyrrol	74°
		Methylphenyl-β-naphtylpyrrol	52°

*) uncon.

1) Ber. chem. Ges. 18,370.